

⑤

Int. Cl. 2

C 08 G 18/48

⑨ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 27 11 735 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 27 11 735

⑫

Aktenzeichen: P 27 11 735 7

⑬

Anmeldetag: 17. 3. 77

⑭

Offenlegungstag: 22. 9. 77

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

17. 3. 76 Italien 21288 A-76

⑤④

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von weichen und superweichen Polyurethanschäumen

⑦①

Anmelder: Montedison S.p.A., Mailand (Italien)

⑦④

Vertreter: Zumstein sen., F., Dr., Assmann, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Koenigsberger, R., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Holzbauer, R., Dipl.-Phys.;
Zumstein jun., F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Klingseisen, F., Dipl.-Ing.;
Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦⑦

Erfinder: Consoli, Salvatore, Dr., Venedig-Mestre; Galati, Franco, Dr., Melilli,
Siracusa (Italien)

DT 27 11 735 A 1

P a t e n t a n s p r ü c h e
=====

1). Verfahren zur Herstellung flexibler Polyurethanschäume mit einer außerordentlich hohen Weichheit durch Umsetzung eines Polyisocyanats mit einer hydroxylierten Verbindung in Gegenwart von Katalysatoren, Quellmitteln und anderen Additiva, die üblicherweise bei der Herstellung von Polyurethanschäumen verwendet werden, dadurch gekennzeichnet, daß man als hydroxylierte Verbindung einen Polyol-Polyäther (A) (in freier Form) verwendet, der 75 bis 90 Gewichtsprozent Äthylenoxid enthält und die folgenden Merkmale besitzt:

- a) eine Funktionalität gleich oder größer als 2, jedoch vorzugsweise zwischen 3 und 4,
- b) ein Äquivalentmolekulargewicht zwischen 700 und 2200 je Hydroxylgruppe,
- c) ein Gehalt an primären Hydroxylgruppen im Hinblick auf die Gesamtanzahl der Hydroxylgruppen zwischen 2 % und 35 % und schließlich
- d) ein Verhältnis Äthylenoxidgehalt/primäre Hydroxylgruppen zwischen 2,1 und 42,5,

wobei als Polyisocyanat das Produkt einer partiellen Polymerisation von Toluoldiisocyanat mit Polyol-Polyäther (B) verwendet wird, die Propylenoxid und gegebenenfalls Äthylenoxid mit einem Gehalt von bis zu 3 Gewichtsprozent der Mischung der beiden Oxide enthalten, und das Polyisocyanat und die Polyol-Polyäther in derartigen Mengen verwendet werden, daß das NCO/OH-Verhältnis zwischen der Anzahl der Isocyanatgruppen und der Anzahl der Hydroxylgruppen größer oder gleich 1 ist.

704838/095

ORIGINAL INSPECTED

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyol-Polyäther (A) hergestellt werden durch Kondensation von Mischungen von Propylenoxid und Äthylenoxid und dann Propylenoxid allein derart, daß der Gesamtgehalt in dem Polyol einen Äthylenoxidgehalt von zumindest 75 Gewichtsprozent erreicht, wobei man die Kondensation mit Verbindungen (Startern bzw. Initiatoren) stattfinden läßt, die zumindest 2 aktive Wasserstoffatome besitzen, wie beispielsweise Glykole, Triole, Tetrole etc., Amine, Alkanolamine und Polyamine oder deren Mischungen.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyol-Polyäther (A) 75 bis 90 Gewichtsprozent Äthylenoxid enthalten, daß sie mit Propylenoxid enden und daß der Initiator ein Glykol ist, wie Dipropylenglykol, ein Triol wie Glycerin oder Trimethylolpropan, ein Tetrol wie Pentaerythrit, ein Diamin wie Alkylendiamin, ein Alkanolamin wie Triäthanolamin oder Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyol-Polyäther (B) eine Funktionalität ≥ 2 und vorzugsweise zwischen 3 und 4 besitzen, und daß sie ein Äquivalentmolekulargewicht zwischen 400 und 1500, vorzugsweise zwischen 1000 und 1500, besitzen.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Produkte der partiellen Polymerisation von Toluoldiisocyanat mit Polyol-Polyäthern (B) einen Gehalt an freien NCO-Gruppen zwischen 15 und 40 %, vorzugsweise zwischen 20 und 35 %, aufweisen.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das NCO/OH-Verhältnis ≥ 1 ist und zwischen 1 und 1,15 variiert.

- 3.

7. Flexible Polyurethanschäume mit einer außerordentlich hohen Weichheit, hergestellt gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7.

Dr. F. Zumstein sen. - Dr. E. Assmann. - Dr. R. Koenigsberger
Dipl.-Phys. R. Holzbauer - Dipl.-Ing. F. Klingseisen - Dr. F. Zumstein jun.
PATENTANWÄLTE

2711735

- 4.

PA Dr. Zumstein et al, Bräuhausstraße 4, 8000 München 2

8 MÜNCHEN 2,
BRÄUHAUSSTRASSE 4
TELEFON: SAMMEL-NR. 225341
TELEGRAMME ZUMPAT
TELEX 529979

Case PM. 2223

14/Pi

MONTEDISON S.p.A., Mailand / Italien
=====

Verfahren zur Herstellung von weichen und
=====

superweichen Polyurethanschäumen
=====

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von cellularen Produkten und insbesondere von flexiblen Polyurethanschäumen mit dem Merkmal einer außerordentlich hohen Weichheit.

Das Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschäumen ist seit einiger Zeit bekannt. Es besteht darin, daß man Polyol-Polyäther mit Diisocyanaten in Gegenwart von Katalysatoren, schaumbildenden Mitteln, zellregulierenden oberflächenaktiven Mitteln, Stabilisatoren und anderen Hilfsmitteln umsetzt.

Die gegenwärtig für die Herstellung von flexiblen Polyurethanschäumen verwendeten Polyol-Polyäther werden hergestellt durch Kondensation von ein oder mehreren Alkylenoxiden mit Verbindungen, die zumindest zwei aktive Wasserstoffatome besitzen,

709838/0958

COPY

wie beispielsweise Glykole, Triole, Tetrole, Amine und deren Mischungen.

Die zu diesem Zweck am häufigsten verwendeten Alkylenoxide sind Äthylen- und Propylenoxide, die entweder allein oder in Mischung miteinander verwendet werden. Wird eine Mischung von Propylen- und Äthylenoxiden verwendet, so darf der Gehalt der letzteren 45 Gewichtsprozent insofern nicht übersteigen, als sowohl das Polyol als das erhaltene Polymere eine zu hohe Oberflächenspannung besitzen würde, die ein gleichmäßiges Wachstum des Polyurethans in Gegenwart der derzeit verwendeten Silicon-oberflächenaktiven Mittel behindern würde.

Die Verwendung von Polyäthern mit einem hohen Gehalt an Äthylen ist auf jeden Fall für die Bildung von flexiblen Polyurethanschäumen mit einer sehr niedrigen Beladungskapazität erforderlich.

Zur Überwindung derartiger Nachteile wurde in der FR-PS 2 129 823 empfohlen, die Verarbeitbarkeit des Polyols mit einem hohen Gehalt an Äthylenoxid (58 bis 77 %) durch Mischen desselben mit einem weiteren Polyol mit einem niedrigen Gehalt an Äthylenoxid (4 bis 15 %) zu verbessern. Auf diese Weise zeigt das erhaltene System eine ausreichend niedrige Oberflächenspannung, um leicht mit herkömmlichen Siliconen verarbeitet werden zu können.

Gemäß dem vorgenannten Patent muß der Gehalt an primären Hydroxylgruppen beider Polyole 35 bis 44 % beim ersten und 35 bis 60 % beim zweiten betragen, während das Verhältnis zwischen dem Gesamtgehalt an Äthylenoxid und dem Gesamtgehalt an primären Hydroxylgruppen zwischen 1,3 und 1,7 liegen soll.

Ein mit dem Verfahren gemäß der vorgenannten Patentschrift verbundener Nachteil besteht darin, daß die Verwendung eines Paares von Polyolen, die nicht miteinander mischbar sind, er-

709838/0958

COPY

6.

forderlich ist, während überdies ein weiterer Nachteil darin besteht, daß bei dem Verfahren Polyole verwendet werden, die einen hohen Prozentgehalt an primären Hydroxylgruppen aufweisen, die für das Einleiten der Reaktion die Verwendung von lediglich einem Katalysator (Aminkatalysator) erforderlich machen. Dieser Sachverhalt behindert ein geeignetes Gleichgewicht zwischen den Polymerisationsreaktionen (NCO und OH) und den Expansionsreaktionen (NCO und H_2O), das bei der Technik für die kontinuierliche Bildung von flexiblen Schäumen mit Hilfe eines Katalysatorpaares bewirkt wird: ein metallischer Katalysator (Stannooctoat, Zinndibutyldilaurat etc.) und ein Aminkatalysator (tertiäre Amine).

Es ist somit Ziel der Erfindung, ein Verfahren zu schaffen, das die Verwendung von lediglich einem einzigen freien Polyätherpolyol vorsieht, bei dem die vorstehend beschriebenen Nachteile bei der Herstellung flexibler Polyurethanschäume nicht auftreten.

Dieses Ziel sowie verschiedene andere können erreicht werden, durch ein Herstellungsverfahren für flexible Polyurethanschäume mit einer außerordentlich hohen Weichheit, bei dem man ein Polyisocyanat mit einer hydroxylierten Verbindung in Gegenwart von Katalysatoren und Schaumbildungsmitteln und anderen Additiva, die allgemein bei der Herstellung von Polyurethanschäumen verwendet werden, umsetzt, wobei erfindungsgemäß als hydroxylierte Verbindung ein Polyol-Polyäther (A) (in freier Form) verwendet wird, der 75 bis 90 Gewichtsprozent Äthylenoxid enthält und die folgenden Merkmale besitzt:

- a) eine Funktionalität gleich oder größer als 2, jedoch vorzugsweise zwischen 3 und 4,
- b) ein Äquivalentmolekulargewicht zwischen 700 und 2200 für jede Hydroxylgruppe,

5.

c) ein Gehalt an primären Hydroxylgruppen im Hinblick auf den Gesamtgehalt an Hydroxylgruppen zwischen 2 und 35 % und schließlich

d) ein Verhältnis zwischen dem Äthylenoxidgehalt und demjenigen der primären Hydroxylgruppen zwischen 2,1 und 42,5,

und wobei weiterhin als Polyisocyanat ein Produkt einer partiellen Polymerisation von Toluoldiisocyanat mit Polyol-Polyäthern (B) verwendet wird und das Polyisocyanat und die Polyol-Polyäther (A) in derartigen Mengen verwendet werden, daß ein Verhältnis NCO/OH von ≥ 1 erreicht wird, das im allgemeinen von 1 : 1 bis 1,15 : 1 variiert.

Das verwendete Toluoldiisocyanat, das im allgemeinen 80 Gewichtsprozent des 2,4-Isomeren und 20 Gewichtsprozent des 2,6-Isomeren enthält, kann in derartiger Weise modifiziert sein, daß es einen verschiedenen Prozentgehalt der beiden Isomeren aufweist, wie beispielsweise 65 % und 35 % oder jeder andere derartige Wert.

~~Gemäß einem weiteren wesentlichen Merkmal der Erfindung ist es möglich, auch nicht destilliertes oder rohes Toluoldiisocyanat, d.h. ein Toluoldiisocyanat, das teilweise gereinigt ist und von jedem Boden der Destillationskolonne entnommen sein kann, zu verwenden. Natürlich fällt es in den Bereich der Erfindung, irgendein Isocyanat zu verwenden, das von den vorstehend aufgezählten verschieden ist, das jedoch zumindest 2 NCO-Gruppen im Molekül aufweist.~~

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zu verwendenden Polyol-Polyäther (A) können aus einem weiten Bereich an Produkten ausgewählt sein, die hergestellt werden durch Kondensation von Mischungen von Propylenoxiden und Äthylenoxiden und dann von Propylenoxid allein, derart, daß der Gesamtgehalt an Polyol zumindest 75 Gewichtsprozent Äthylenoxid erreicht.

709838/0958

COPY

- 8 -

Die Kondensation wird mit Verbindungen (Startern bzw. Initiatoren) durchgeführt, die zumindest zwei aktive Wasserstoffatome besitzen, wie Glykole, Triole, Tetrole etc., Amine, Alkanolamine und Polyamine oder deren Mischungen.

Das Alternieren der Äthylen- und Propylenoxide entlang der Polymerenketten des Polyols kann beliebig sein unter der Voraussetzung, daß das Ende durch Propylenoxid allein gebildet wird.

Repräsentative Beispiele für Polyol-Polyäther, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind Mischungen, die insgesamt 75 bis 90 Gewichtsprozent Äthylenoxid enthalten und mit einem Propylenoxid enden, wobei der Initiator ein Glykol wie Dipropylenglykol, ein Triol wie Glycerin oder Trimethylolpropan, ein Tetrol wie Pentaerythrit, ein Diamin wie Äthylendiamin, ein Alkanolamin wie Triäthanolamin oder Mischungen von zwei oder mehr der vorstehend genannten Verbindungen ist.

Ähnlich können die beim erfindungsgemäßen Verfahren zu verwendenden Produkte auf der Basis von Toluoldiisocyanat ausgewählt sein aus einem weiten Bereich an Produkten, die erhalten werden durch eine partielle Prepolymerisation von Toluoldiisocyanat mit Polyol-Polyäthern (B) mit einer Funktionalität gleich oder größer als 2, jedoch bevorzugt zwischen 3 und 4 mit einem Äquivalentgewicht von 400 bis 1500, die Propylenoxid und möglicherweise Äthylenoxid bis zu 3 Gewichtsprozent des Gesamtgewichts der Mischung der beiden Oxide enthalten.

Diese Polyole (B) werden nach Methoden hergestellt analog denjenigen, die für die Polyole (A) beschrieben wurden.

Auf diese Weise erhält man Endprodukte mit einem Gehalt an freiem NCO zwischen 15 und 40 %. Repräsentative Beispiele für derartige Produkte sind Produkte, erhalten aus Toluoldiiso-

709838/0958

cyanat, das möglicherweise nicht destilliert oder roh ist, bei dem das Verhältnis der 2,4- zu den 2,6-Isomeren 80 : 20 oder 65 : 35 beträgt und aus Polyol-Polyäthern aus Propylenoxid und Diolen oder Triolen mit einem Äquivalentgewicht zwischen 1000 und 1500 in derartigen Mengen, daß ein Gehalt an freiem NCO zwischen 20 und 35 % erhalten wird.

Das Verfahren zur Bildung von weichen und besonders weichen Polyurethanschäumen gemäß der Erfindung kann nach Techniken durchgeführt werden, die dem Fachmann allgemein bekannt sind, beispielsweise nach derartigen Techniken, die von Saunders und Frisch in "Polyurethanes, Chemistry and Technology", Teil II, Interscience, New York, 1964, beschrieben werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie einzuschränken.

Die Mengen der verschiedenen Komponenten der Formulierungen sind in Gewichtsprozent ausgedrückt, sofern nichts anderes angegeben ist.

Beispiele 1 bis 3

Durch Random-Kondensation bzw. statistische Kondensation mit Trimethylolpropan von einer Mischung aus 80 % Äthylenoxid und 20 % Propylenoxid und dann von Propylenoxid allein derart, daß eine Gesamtmenge an Äthylenoxid von 75 % erhalten wird, und nach Behandlung des Produkts zur Entfernung des Polykondensationskatalysators erhält man einen Polyol-Polyäther (A) mit einer Hydroxylzahl von 42, der 12 % primäre Hydroxylgruppen enthält und ein Äquivalentgewicht von 1336 besitzt.

Dieser Polyol-Polyäther wird mit Hilfsstoffen der üblichen Art verwendet, deren Eigenschaften und Mengen in Tabelle I angegeben sind, wobei man einen Hochgeschwindigkeitsrührer (3000 UpM) verwendet.

709838/0950

- 10.

Nach Homogenisierung der Polyol-Polyäther + Hilfsstoffemischung fügt man die zur Erzielung eines NCO/OH-Verhältnisses, wie es in Tabelle I angegeben ist, erforderliche Menge an polymerem Isocyanat zu.

Zu diesem Zweck verwendet man das Produkt, das erhalten wird, durch Umsetzung von 117 Teilen Toluoldiisocyanat (2,4-/2,6-Isomeren-Verhältnis = 72,5/27,5) mit 100 Teilen Polyol-Polyäther (B) von Glycerin und Propylenoxid mit einem Äquivalentgewicht von 1533 und einer OH-Zahl entsprechend 36,6, derart, daß am Ende der Reaktion ein Gehalt an freien NCO-Gruppen von 24 % erhalten wird.

Die Mischung von Polyol-Polyäther + Additiva + polymeres Isocyanat wird dann während 2 Sekunden unter Rühren gehalten, wonach es in eine Form von 50 x 50 x 40 cm gegossen wird, in der der Schaum Gestalt annimmt, wächst und gegen Ende der Expansion 24 Stunden verbleibt. Hiernach bestimmt man die Dichte und die Beladungskapazität des Schaums. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen sind in Tabelle I angegeben.

Wie leicht ersichtlich ist, sind die erfindungsgemäßen Schäume durch eine sehr niedrige Beladungskapazität gekennzeichnet, und zwar sowohl im Fall der Produkte, die aus Formulierungen ohne ein Schäumungsmittel (Trichlorfluormethan: Beispiel 1) erhalten wurden, als auch im Fall von Produkten mit niedrigerer Dichte (Beispiele 2 und 3) (hergestellt aus Formulierungen, die Schäumungsmittel enthielten).

Beispiele 4 bis 6

Bei diesen Beispielen wird eine Sechs-Komponentenmaschine vom Typ Admiral 100-6WG verwendet und von einem Polyol-Polyäther (A) und einem polymeren Isocyanat eines anderen Typs als demjenigen der Beispiele 1 bis 3 ausgegangen. Im einzelnen wird ein Polyol-Polyäther (A) verwendet, der erhalten wurde durch

709838/0958

• 11 •

Random-Kondensation von Glycerin mit einer Mischung von 77 % Äthylenoxid und 23 % Propylenoxid und dann Propylenoxid allein, derart, daß eine Gesamtmenge an Äthylenoxid von 76 % erhalten wird. Nach Behandlung zur Entfernung des Polykondensationskatalysators wird ein Produkt mit einer Hydroxylzahl von 46 erhalten, das 20 % primäre Hydroxylgruppen enthält und ein Äquivalentgewicht von 1220 besitzt. Als polymeres Isocyanat wird das Produkt verwendet, das erhalten wird durch Umsetzung von 146 Teilen Toluoldiisocyanat (Verhältnis der 2,4-/2,6-Isomeren: 80/20) mit 100 Teilen Polyol-Polyäther (B) aus Trimethylolpropan und Propylenoxid mit einem Äquivalentgewicht von 1000 und einer Hydroxylzahl von 56 derart, daß man am Ende der Umsetzung einen Gehalt an freien NCO-Gruppen von 27 % erhält.

Die Ausgangsformulierungen und die Eigenschaften der erhaltenen Schäume sind in Tabelle II aufgezeichnet.

Auch in diesem Fall werden Schäume mit einer sehr niedrigen Beladungskapazität erhalten.

709838/0958

- 0 -

2711735

- 12.

Tabelle I

Beispiel Nr.	1	2	3
Polyol-Polyäther (A)	100	100	100
Wasser	2,6	2,6	2,6
Trichlorfluormethan	-	7	15
Triäthylendiamin	0,13	0,12	0,15
Stannooctoat	0,20	0,25	0,30
Silicon F-260 (1) (Polysiloxan)	1,0	1,2	1,4
Polymeres Isocyanat (RCO/OH-Verhältnis)	1,02	1,05	1,07
Dichte des Schaums, g/l	46	32	25
Beladungskapazität, kg pro 322 cm ² (ein 10 cm dickes Teststück) (2):			
25 %	6,3	3,6	2,8
50 %	8,6	4,5	3,4
65 %	13,3	6,4	4,6

(1) Ein von der Shin-Etsu Chemical Industry in den Handel
gebrachtes Produkt

(2) Bestimmt gemäß ASTM D 1564-71E-Standard

709838/0958

Tabelle II

Beispiel Nr.	4	5	6
Polyol-Polyäther (A)	100	100	100
Wasser	4	4	4
Trichlorfluormethan	-	8	16
Triäthylendiamin	0,08	0,08	0,12
Dimethyläthanolamin	-	0,10	-
Stannoctoat	0,22	0,24	0,25
Silicon F-260 (1) (Polysiloxan)	1,3	1,4	1,5
Polymeres Isocyanat (NCO/OH-Verhältnis)	1,03	1,04	1,06
Dichte des Schaums, g/l	31	24	20
Beladungskapazität, kg pro 322 cm ² (ein 10 cm dickes Teststück) (2):			
25 %	5,4	3,2	2,5
50 %	7,5	5,4	4,4
65 %	10,7	8,4	6,4

(1) Ein von der Shin-Etsu Chemical Industry in den Handel gebrachtes Produkt

(2) Bestimmt gemäß dem ASTM D 1564-71E-Standard.